

PAT-NO: JP410072201A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10072201 A

TITLE: HYDROGEN STORAGE METHOD

PUBN-DATE: March 17, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HIBINO, KOETSU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOYOTA MOTOR CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP08229920

APPL-DATE: August 30, 1996

INT-CL (IPC): C01B003/00;B01J023/42 ;B01J023/44 ;C01B031/08
;F17C011/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an effective hydrogen storage method adaptable for an automobile.

SOLUTION: Hydrogen is adsorbed and occluded under cooling and pressing in a porous carbonaceous material with a coating film of a metal or alloy having function to dissociate hydrogen molecules into hydrogen atoms on the surface. Activated carbon, Fullerene, a carbon nanotube or a mixture of two or more of them is preferably used as the porous carbonaceous material. Platinum, palladium or a hydrogen storage alloy is preferably used as the metal or alloy having function to dissociate hydrogen molecules into hydrogen atoms.

COPYRIGHT: (C)1998, JPO

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10072201 A**

(43) Date of publication of application: **17 . 03 . 98**

(51) Int. Cl

**C01B 3/00
B01J 23/42
B01J 23/44
C01B 31/08
F17C 11/00**

(21) Application number: **08229920**

(71) Applicant: **TOYOTA MOTOR CORP**

(22) Date of filing: **30 . 08 . 96**

(72) Inventor: **HIBINO KOETSU**

(54) HYDROGEN STORAGE METHOD

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an effective hydrogen storage method adaptable for an automobile.

SOLUTION: Hydrogen is adsorbed and occluded under cooling and pressing in a porous carbonaceous material with a coating film of a metal or alloy having function

to dissociate hydrogen molecules into hydrogen atoms on the surface. Activated carbon, Fullerene, a carbon nanotube or a mixture of two or more of them is preferably used as the porous carbonaceous material. Platinum, palladium or a hydrogen storage alloy is preferably used as the metal or alloy having function to dissociate hydrogen molecules into hydrogen atoms.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-72201

(43)公開日 平成10年(1998)3月17日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 01 B	3/00		C 01 B 3/00	B
B 01 J	23/42		B 01 J 23/42	M
	23/44		23/44	M
C 01 B	31/08		C 01 B 31/08	Z
F 17 C	11/00		F 17 C 11/00	C

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全5頁)

(21)出願番号 特願平8-229920

(22)出願日 平成8年(1996)8月30日

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 日比野 光悦

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

(54)【発明の名称】 水素貯蔵方法

(57)【要約】

【課題】 車載可能な有効な水素の貯蔵方法を提供す
る。

【解決手段】 水素分子を水素原子に分離させる機能を
有する金属もしくは合金の被膜を表面に有する多孔性炭
素質材料に対し、冷却かつ加圧下において水素を吸着・
吸蔵させる。この多孔性炭素質材料としては活性炭、フ
ラーレン、カーボンナノチューブ、又はこれらの2種以
上の混合物が好ましく、水素分子を水素原子に分離させ
る機能を有する金属もしくは合金としては白金、パラジ
ウムもしくは水素貯蔵合金が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素分子を水素原子に分離させる機能を有する金属もしくは合金の被膜を表面に有する多孔性炭素質材料に対し、冷却かつ加圧下において水素を吸着・吸収させることを特徴とする水素貯蔵方法。

【請求項2】 前記多孔性炭素質材料が活性炭、フラー
レン、カーボンナノチューブ、又はこれらの2種以上の
混合物である、請求項1記載の水素貯蔵方法。

【請求項3】 前記混合物がフラーレンと活性炭、カ
ーボンナノチューブと活性炭、又はフラーレンとカーボ
ンナノチューブと活性炭の混合物であり、活性炭含量がこ
の混合物の総重量の1～15重量%であることを特徴とす
る、請求項2記載の水素貯蔵方法。

【請求項4】 前記水素分子を水素原子に分離させる機能を有する金属もしくは合金が白金、パラジウムもしくは水素貯蔵合金である、請求項1～3のいずれか記載の
方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素貯蔵方法に関する。より詳細には、本発明は、エネルギー源として利
用する水素の効率的な運搬、車載を可能にする、水素の貯蔵方法に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車の動力源として、現在はガソリ
ン、軽油を燃料とするレシプロエンジンが主流となっ
ている。しかしながら、大気汚染等の社会問題と燃料の長
期安定供給のエネルギー問題に対する対策から、既存の
ガソリン、軽油を代替する低公害でかつ長期安定供給可
能な燃料が検討されている。このような代替燃料のうち、
水素燃料は炭素を含まず、燃焼によって生ずるもの
は水であるため、その排気ガスは窒素酸化物を除けば問
題ではなく、大気汚染対策として水素燃料エンジンの開
発が行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、水素燃
料の最大の問題は、その貯蔵法と運搬法にある。すなわ
ち、水素を気体として貯蔵・輸送するには高圧ガスボン
ベが用いられ、このような高圧貯蔵は単純ではあるが、
肉厚の容器が必要であり、そのため容器の重量が重くなり
輸送・貯蔵効率が低く、車載等への実用化には困難で
ある。また、水素を液体として輸送・貯蔵する場合、気
体水素にくらべて輸送・貯蔵効率は向上するが、液体水
素製造には高純度の水素が必要であること、ガスの液化
に168calの熱を除去しなければならず、液化温度が-25
2.6 °Cという低温であり、このような超低温用の特殊な
容器が必要であるため経済的に問題がある。さらに、厳
重にシールしても蒸発による消失を避けることはできな
い。

【0004】そこで最近、水素の貯蔵方法として水素吸

10

20

30

40

50

蔵合金を用いることが提案され、一部実用化されてい
る。これは、合金と水素を化合させて水素化物を形成
し、金属容積の数百倍もの水素を結晶格子間に蓄える方
法である。この方法は、安全性、効率、経済性の観点か
ら上記の気体として又は液体として輸送・運搬する方法
よりも有利であるが、現状では合金自体の重量が重く、
またMg系の軽量な水素貯蔵合金ではその使用温度が29
0 °Cと高いといった問題があり、燃料として車載するには
実用的でないという問題がある。本発明は、車載可能な新規な水素貯蔵方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するた
めに1番目の発明によれば、水素分子を水素原子に分離
させる機能を有する金属もしくは合金の被膜を表面に有
する多孔性炭素質材料に対し、冷却かつ加圧下において
水素を吸着・吸収させている。

【0006】また、2番目の発明では上記問題点を解決す
るために1番目の発明において、前記多孔性炭素質材
料として、活性炭、フラーレン、カーボンナノチュ
ーブ、又はこれらの2種以上の混合物が用いられている。

【0007】また、3番目の発明では上記問題点を解決す
るために2番目の発明において、前記混合物として、
フラーレンと活性炭、カーボンナノチューブと活性炭、
又はフラーレンとカーボンナノチューブと活性炭の混
合物が用いられ、かつ活性炭がこの混合物の総重量の1～
15重量%を構成している。

【0008】また、4番目の発明では上記問題点を解決す
るために1～3番目の発明において、前記水素分子を
水素原子に分離させる機能を有する金属もしくは合金と
して、白金、パラジウムもしくは水素貯蔵合金が用いられ
ている。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の水素貯蔵方法は、多孔性
炭素質材料に水素を原子状態で吸着・吸収させることに
基づくものである。多孔性炭素質材料は比表面積が大き
く、その表面にガスを吸着する特性を有することが知ら
れており、本発明において各種のもの、例えばグラファ
イト、活性炭、フラーレン、カーボンナノチューブ等を
用いることができる。これらの炭素質材料のうち、グラ
ファイトは、図1に示すように、炭素の価電子のs p²
混成軌道に起因する六角形の網目構造の層面を基本ユニ
ットとし、この層がπ電子による結合によって積層した
構造をとっている。また、フラーレンは、ダイヤモンド、
グラファイトに次ぐ第三の炭素同素体の総称であ
り、代表的なものとしてC₆₀及びC₇₀が知られている。
例えばC₆₀は図2に示すように、60個のs p²炭素が20
個の六員環と12個の五員環の各頂点に配置されたサッカ
ーボール形の中空球状構造を有している。さらに、カ
ーボンナノチューブは、図1に示すグラファイトの六員環
で構成された面を丸めた管状の構造を有している。この

カーボン面で囲まれた管の内部は中空になっており、この管の直径は2nmほどのナノメーターオーダーであり、軸方向の長さは直径にくらべて格段に長く1μmほどもあることを特徴としている。

【0010】このような多孔性炭素質材料に水素分子を吸着・吸蔵させようとすると、分子状態では多孔性炭素質材料の表面のみに吸着し、その内部、すなわちグラファイトにおいては六角編目層の層間に、フラーイン及びカーボンナノチューブにおいては中空部内に水素分子を取り込ませることは困難であり、従って水素の吸蔵能には限界がある。

【0011】ところが、水素を原子状態で多孔性炭素質材料に吸蔵させると、この材料の内部に、すなわちグラファイトでは六角編目層の層間に、フラーイン等では中空部にまで水素原子を取り込ませることができ、より多くの水素を吸蔵させることができる。このため、本発明では、多孔性炭素質材料の表面上に水素分子を水素原子に分離させる機能を有する金属もしくは合金の被膜を設けている。このような被膜を設けることにより、水素分子はこの被膜上で原子に解離し、原子状態で被膜内部を移動して多孔性炭素質材料に達し、さらに多孔性炭素質材料の内部にまで入り込むことができる。このような水素分子を水素原子に分離させる機能を有する金属もしくは合金としては水素化物を形成するもの、例えば、白金、パラジウム、マグネシウム、チタン、マンガン、ランタン、バナジウム、ジルコニウム、水素吸蔵合金等を用いることができる。

【0012】水素吸蔵合金とは上記のように、比較的容易に水素化物を形成して多量の水素を吸蔵するとともに、わずかな加熱や減圧だけで水素化物が解離し、多量の水素を放出する合金をいう。この水素吸蔵合金から発生する水素は分子状の水素ではなく、原子状の水素であり、従って放出された水素は容易に多孔性炭素質材料の内部に入り込むことができる。この水素吸蔵合金としては、例えばLaNi₅、TiFeを用いることができる。

【0013】多孔性炭素質材料の表面上に水素分子を水素原子に分離させる機能を有する金属もしくは合金の被膜を形成する方法は、通常の金属成膜方法、例えば真空蒸着法、スペッタリング法、CVD法等を用いることができる。

【0014】こうして形成した水素分子を水素原子に分離させる機能を有する金属もしくは合金の被膜を有する多孔性炭素質材料を所定の容器に収納し、冷却かつ加圧下において水素を吸蔵させる。冷却するのは、水素分子もしくは水素原子の振動を抑制し、吸蔵を促進するためであり、低いほど吸蔵能は高まる。液体として水素を貯蔵する場合には-253℃の液体水素温度まで冷却する必要があるが、本発明の方法では液体窒素温度(-196℃)程度で十分である。また、圧力は、好ましくは3MP

a(30気圧)以上、より好ましくは5.1MPa(50気圧)以上である。こうして吸蔵された水素は、温度を30℃ほど上げることにより容易に取り出すことができる。

【0015】多孔性炭素質材料としては、水素の吸着能の高い活性炭、フラーイン、及びカーボンナノチューブを用いることが好ましい。また、活性炭は、賦活する材料にもよるが、基本的には上記のようなグラファイトと同様の炭素六員環の編目層の積層構造である。この層平面と層平面はロンドン分散力により積み重なっており、分子状態が2次元であるため、活性炭の内部に水素を吸蔵させることは容易でないと考えられる。これに対し、フラーイン及びカーボンナノチューブは、図2に示すような3次元構造を有し、この内部の中空部により多くの水素原子を吸蔵することができるため、活性炭よりも好ましい。

【0016】表面に金属を被覆したフラーインもしくはカーボンナノチューブを容器に収納した場合、加圧時においてフラーイン等同士が固着してしまうことがある。この結果、容器の内部の、表面から遠い位置にあるフラーインまで水素が到達しにくくなり、水素吸蔵能が低下してしまう。このような現象を防ぐため、フラーインもしくはカーボンナノチューブ、又はこれらの混合物に活性炭を混入させて用いることが好ましい。活性炭を混入させることにより、フラーイン等の間に活性炭が配置され、隙間が拡大する。その結果、容器の内部にあるフラーイン等にまで水素を到達させることができ、水素吸蔵能を高めることができる。この活性炭の混合量は、混合物全体の1~15重量%であることが好ましい。1重量%より少ないと上記の効果が十分得られず、15重量%より多いと、活性炭の水素吸蔵能はフラーイン等の水素吸蔵能よりも低いため、全体として水素吸蔵能が低下してしまうからである。なお、この活性炭の混合量は5~15重量%であることがより好ましい。

【0017】
【実施例】
実施例1
活性炭(Ac)に真空蒸着により厚さ20nmのパラジウム(Pd)の被膜を成膜し(Pd-Ac)、容量100mlのガス容器に約30g収納した。容器内を真空中にし、-196℃に冷却した。そして圧力を加えて容器内に水素を導入し、各圧力におけるガス流量とその積算計から活性炭への水素貯蔵量をもとめた。また、比較のため、パラジウムの被膜を設けない活性炭(Ac)を用いて同様に水素貯蔵量を測定した。なお、用いた活性炭の比表面積は1800mm²/gであり、パラジウムの被覆後もほぼ同じ比表面積であり、密度は約1%増加した。この結果を図3に示す。この結果より明らかなように、パラジウムの被膜を形成することにより水素貯蔵量が明らかに増加した。

【0018】実施例2
フラーイン(C₆₀)に真空蒸着により厚さ20nmのパラジ

ウム (Pd) の被膜を成膜し (Pd-C₆₀)、容量100mlのガス容器に約30g 収納した。容器内を真空にし、-196 °Cに冷却した。そして圧力を加えて容器内に水素を導入し、各圧力におけるガス流量とその積算計からフーレン (C₆₀) への水素貯蔵量をもとめた。また、比較のため、パラジウムの被膜を設けないフーレンを用いて同様に水素貯蔵量を測定した。この結果を図4に示す。この結果より明らかなように、パラジウムの被膜を形成することにより水素貯蔵量が飛躍的に増加した。これは、水素は分子状ではフーレンの中空内部に入り込むことはできないが、パラジウムの被膜を設けることにより水素が原子に分離し、フーレンの中空内部に入り込むことができたためであると考えられる。

* 【0019】実施例3

実施例2で用いたPd-C₆₀に実施例1で用いたPd-Acを10重量%加え（全体30g）、実施例2と同様にして水素貯蔵量を測定した。この結果を図5に示す。図4に示したPd-C₆₀の水素貯蔵量のデータを比較のため図5に示す。この図より明らかのように、活性炭を混入することにより、水素貯蔵量が増加した。

【0020】車載手段としての評価

従来の水素の貯蔵方法及び本発明の方法について、車載手段としての評価した。すなわち、各方法について水素を8.2kg 貯蔵させるのに必要なタンク重量及び総重量を以下の一表に示す。

* 【表1】

燃料 タンク	中味		タンク重量 (Kg)	総重量 (Kg)
	体積 (l)	重量 (Kg)		
ガソリン	30	22	5	27
水素				
MH (TiFeH _{1.6})	180	8.2	774(合金重量714)	782
MH (MgH ₂)	100	8.2	178(合金重量118)	186
水素ガス (15MP)	670	8.2	755	763
液体水素 (-253°C)	115	8.2	65	73
C ₆₀ +Pd (-196°C)	200	8.2	120 (C ₆₀ 重量60)	128

※め、一度に多量に水素が漏れることもない。

【0023】

【発明の効果】本発明の水素貯蔵方法は、液体水素による貯蔵と水素吸蔵合金による貯蔵の両者の利点を兼ね備えた有効な水素の輸送・貯蔵方法であり、車載性において優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】グラファイトの結晶構造を示す図である。

【図2】フーレン (C₆₀) の結晶構造を示す図である。

【図3】活性炭とパラジウム被膜を有する活性炭の水素貯蔵量を示すグラフである。

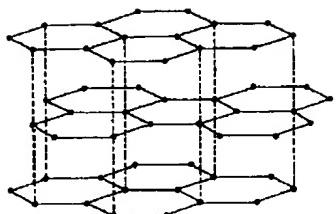
【図4】フーレンとパラジウム被膜を有するフーレンの水素貯蔵量を示すグラフである。

【図5】活性炭を混合したフーレンの水素貯蔵量を示すグラフである。

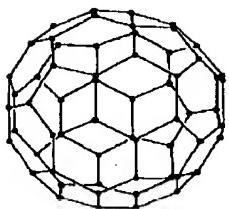
【0021】水素吸蔵合金の1種であるMg系は軽量であることが利点であるが、その使用温度、すなわち水素を放出させるに必要な温度は290 °Cと高く、車載手段としては適さない。一方、Ti系合金は使用温度が50~100 °Cであり、この点では問題ないが、重量が重すぎて車載手段としては適さない。液体水素は貯蔵に超低温が必要であり、また1日あたり0.5~3%程度の蒸発によるロスが起こる。さらに10~25%の量が補給中に蒸発するという問題もあり車載手段としては適さない。

【0022】これに対し、本発明の方法によれば、液体窒素程度の温度において液体水素のみの水素を貯蔵することができる。このような液体窒素程度の温度(-196 °C)であれば断熱処理がかなり容易になり、蒸発によるロスは1日あたり0.1~0.3%程度であり、補給中の蒸発量も3~5%程度である。また、冷却エネルギーは液体水素の場合の約半分程度である。さらに、液体水素の場合とは異なり、水素がC₆₀の内部に吸蔵されているた

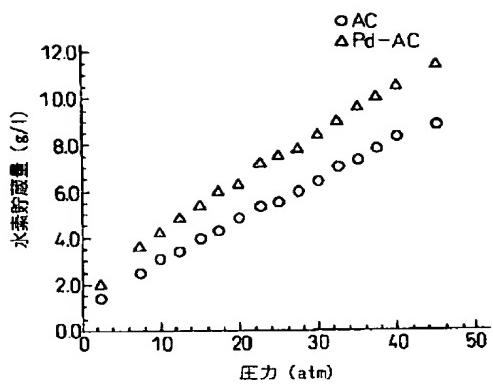
【図 1】



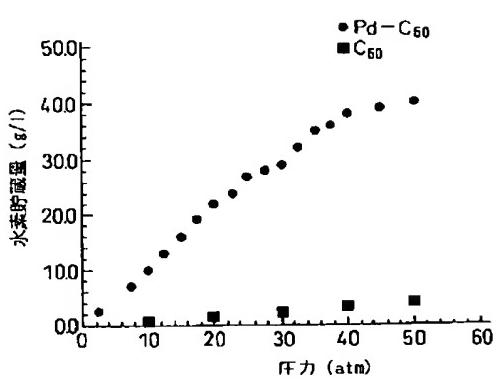
【図 2】



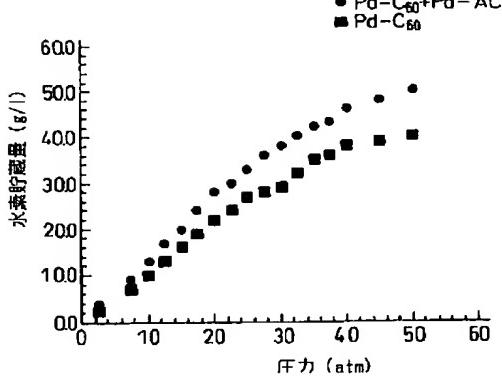
【図 3】



【図 4】



【図 5】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(3)
English
abstract

(11)Publication number : 10-072201
(43)Date of publication of application : 17.03.1998

(51)Int.Cl. C01B 3/00
B01J 23/42
B01J 23/44
C01B 31/08
F17C 11/00

(21)Application number : 08-229920 (71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP
(22)Date of filing : 30.08.1996 (72)Inventor : HIBINO KOETSU

(54) HYDROGEN STORAGE METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an effective hydrogen storage method adaptable for an automobile.
SOLUTION: Hydrogen is adsorbed and occluded under cooling and pressing in a porous carbonaceous material with a coating film of a metal or alloy having function to dissociate hydrogen molecules into hydrogen atoms on the surface. Activated carbon, Fullerene, a carbon nanotube or a mixture of two or more of them is preferably used as the porous carbonaceous material. Platinum, palladium or a hydrogen storage alloy is preferably used as the metal or alloy having function to dissociate hydrogen molecules into hydrogen atoms.

LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office